

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-001736

(43)Date of publication of application : 07.01.1983

(51)Int.Cl.

C08L 23/02

C08K 5/52

(21)Application number : 56-098816

(71)Applicant : ADEKA ARGUS CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1981

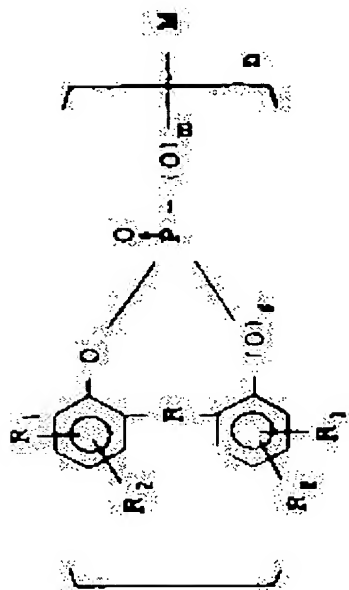
(72)Inventor : NAKAHARA YUTAKA  
AKUTSU MITSUO  
HARUNA TORU  
TAKAHASHI MASAYUKI

## (54) POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having improved transparency and mechanical strength, by adding a metal salt of a specified cyclic arom. phosphorus compd. to a polyolefin resin.

CONSTITUTION: 0.005W5pts.wt. metal salt of a cyclic arom. phosphorus compd. of the formula (wherein R is a direct bond, S or alkylidene; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> are each H, alkyl, cycloalkyl; l, m are each 0, 1; n is a number corresponding to the valence of metal; M is a metal) and, if necessary, a phenolic antioxidant such as 2,6-di-tert-butyl-p-cresol and a sulfur antioxidant such as pentaerythritol tetralauryl thiopropionate are added to 100pts.wt. polyolefin resin such as PP or PE.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—1736

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 23/02  
C 08 K 5/52

識別記号

庁内整理番号  
6609—4 J  
7342—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ポリオレフィン系樹脂組成物

⑯ 特 願 昭56—98816

⑰ 出 願 昭56(1981)6月25日

⑱ 発 明 者 中原豊

浦和市白幡5丁目2番13号アデ  
カ・アーガス化学株式会社内

⑲ 発 明 者 阿久津光男

浦和市白幡5丁目2番13号アデ  
カ・アーガス化学株式会社内

⑱ 発 明 者 春名徹

浦和市白幡5丁目2番13号アデ  
カ・アーガス化学株式会社内

⑲ 発 明 者 高橋雅之

浦和市白幡5丁目2番13号アデ  
カ・アーガス化学株式会社内

⑳ 出 願 人 アデカ・アーガス化学株式会社  
東京都荒川区東尾久8丁目4番  
1号

㉑ 代 理 人 弁理士 古谷馨

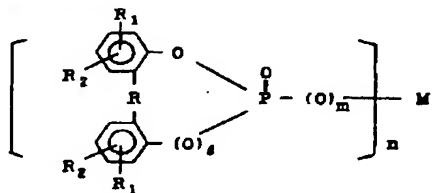
## 明 細 書

## 1 発明の名称

ポリオレフィン系樹脂組成物

## 2 特許請求の範囲

ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、  
下記一般式で示される化合物0.005～5重量部  
を添加してなる透明性の改善されたポリオレフ  
イン系樹脂組成物。



(式中、Rは直接結合、硫黄原子またはアルキ  
リデン基を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は各々水素原子、  
アルキル基又はシクロアルキル基を示す。i及  
びmは0又は1を示し、nは金属の原子価を示  
し、Mは金属原子を示す。)

## 3 発明の詳細な説明

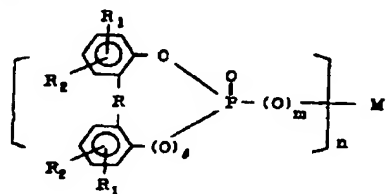
本発明は透明性の改善されたポリオレフィン  
系樹脂組成物に関し、詳しくは芳香族化合物  
の金属塩を含有するポリオレフィン系樹脂組成  
物に関し、更に詳しくは、ポリオレフィン系樹  
脂に環状芳香族化合物の金属塩を添加するこ  
とによつて透明性の改善されたポリオレフィン  
系樹脂組成物に関する。

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタン  
—1及び1,2—ポリブタジエン等の結晶性ポリ  
オレフィン系樹脂は機械的強度が大きく、電気  
絶縁性がすぐれているなどの利点があり、フィ  
ルム、シート、各種成形品の原料樹脂として非  
常に有用なものである。しかしながら、ポリオ  
レフィン系樹脂は透明性が極めて悪く、このた  
めに、その用途は制限されたものとなっていた。

かかる欠点を解消するため、従来から種々  
の透明性改善剤が提案されていた。これらの透  
明性改善剤としては例えば脂肪族及び芳香族ジ  
カルボン酸または<sup>その</sup>無水物、芳香族モノカルボン  
酸、脂肪族ジカルボン酸のアミン塩、金属塩、

芳香族酸のアルキニウム塩、ジベンジリデンソルビトールなどがあるが、これらの化合物はいずれも効果が不充分であり、更には樹脂の劣化を促進したり機械的強度を低下させたりするものが多く、実用上満足できるものではなかつた。また芳香族酸性磷酸エステルの金属塩は透明性及び機械的強度ともある程度は改善するが、まだまだ不充分であり、フェノール臭も実用上問題となつていた。

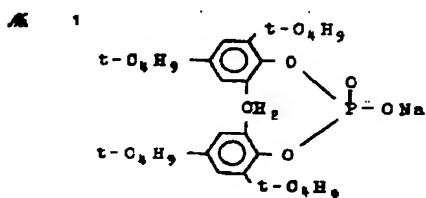
本発明者等はかかる現状に鑑み検討を重ねた結果、ポリオレフィン系樹脂に下記一般式で示される環状芳香族磷化合物の金属塩を少量添加することにより樹脂の透明性を大巾に改善し、更に機械的強度をも増大させることを見出し、本発明に到達した。



あげられる。また、シクロアルキル基としてはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプタール、シクロオクタール基などがあげられる。また、Mで示される金属原子としてはLi, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Cr, Bi, Mo, Mn, Fe, Co, Niなどがあげられ、特にLi, Na, KなどのIa族金属及びMg, Ca, Sr, BaなどのIIa族金属が好ましい。

本発明において用いられる上記一般式で示される化合物の具体例を次の表-1に示す。

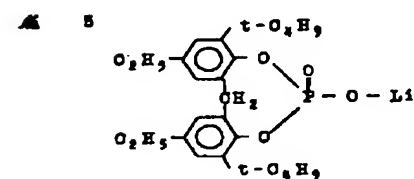
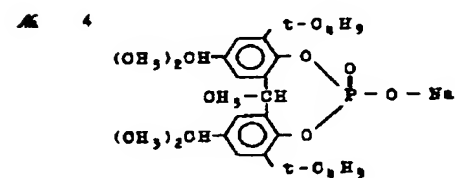
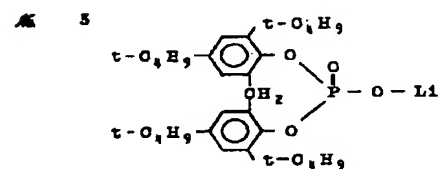
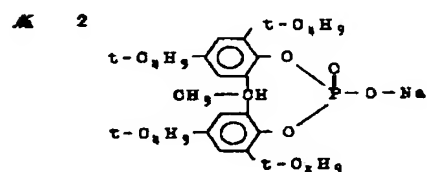
表 - 1

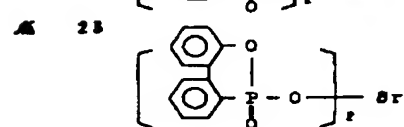
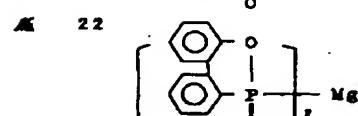
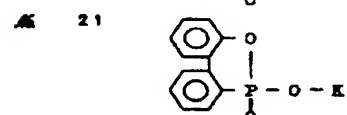
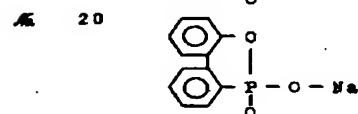
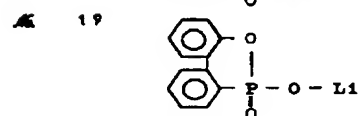
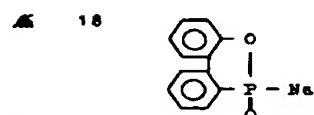
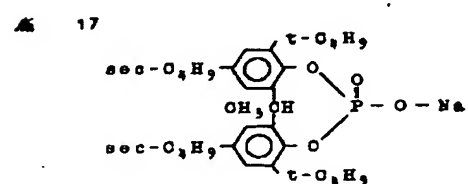
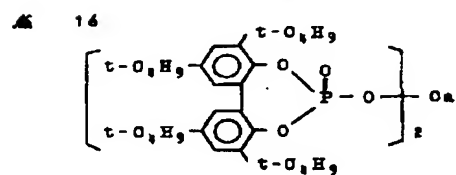
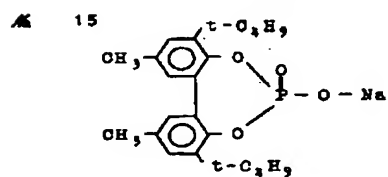
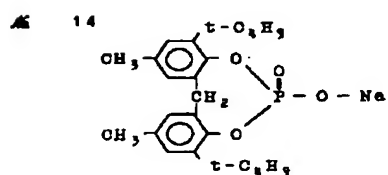
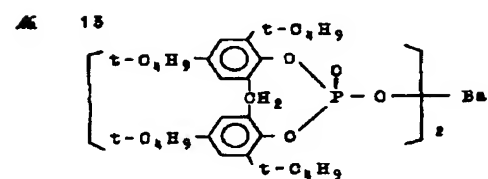
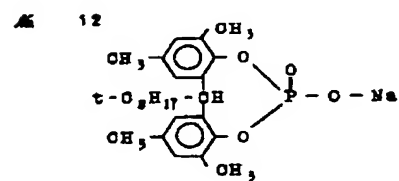
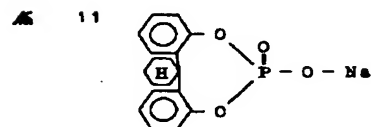
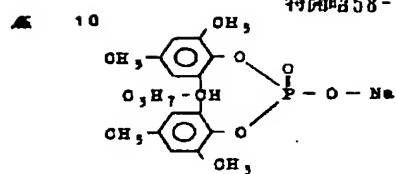
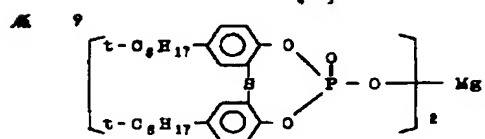
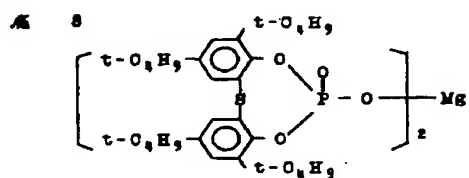
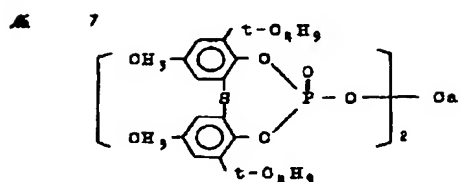
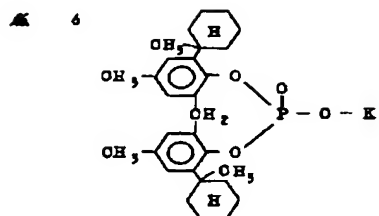


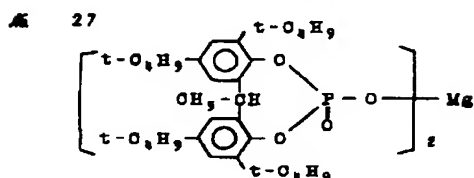
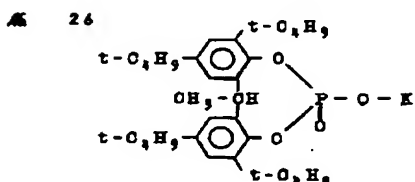
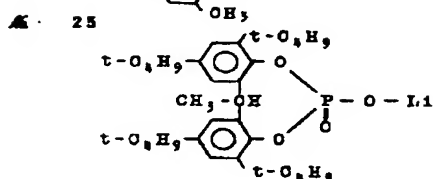
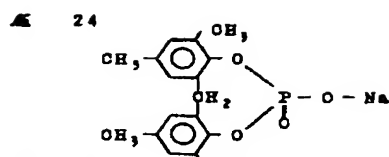
(式中、Rは直接結合、置換原子またはアルキリデン基を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は各々水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を示す。i及びmは0又は1を示し、nは金属の原子価を示し、Mは金属原子を示す。)

上記一般式で示される芳香族磷化合物の金属塩について詳しく説明すると、Rで示されるアルキリデン基としては、メチリデン、エチリデン、イソプロピリデン、ブチリデン、ヘキシリデン、オクチリデン、ノニリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロオクチリデンなどがあげられる。

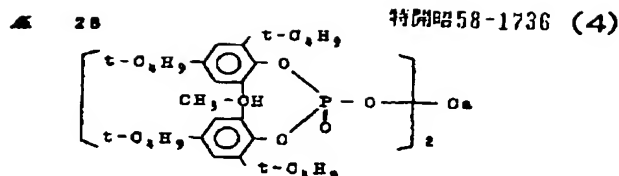
R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>で示されるアルキル基としては、メチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第2ブチル、第3ブチル、n-アミル、第3アミル、ヘキシル、ヘプタール、n-オクタール、2-エチルヘキシル、第3オクタール、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル基などが







本発明の組成物にさらにフェノール系の酸化防止剤を添加することによつて酸化安定性を改善することができる。これらのフェノール系抗酸化剤としてはたとえば2,6-ジ-第3ブチル-*p*-クレゾール、ステアリル-(3,5-ジ-メチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-*p*-(4-ヒドロキシ-5,5-ジ-第3ブチルフェニル)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス(3,5'-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-5-メチル-5-第3ブチル)ベンジルマロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-第3ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール)、ビス[3,5-ビス(4-ヒドロキシ-5-第3ブチルフェニル)ブチリツクアシド]グリコール



本発明において透明性が改善されるポリオレフィン系樹脂としては、 $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー及びコポリマーがあげられ具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ3-メチルブテン、ポリ4-メチルペンテン、1,2-ポリブタジエン等のホモポリマー及びエチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-塩化ビニルコポリマー、プロピレン-塩化ビニルコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー等があげられる。

本発明の樹脂組成物は上記ポリオレフィン樹脂に前記環状芳香族化合物の金属塩を添加してなるものであり、その添加量は樹脂100重量部に対し0.005~5重量部であり、特に0.01~2重量部が好ましい。

エステル、4,4'-ブチリデンビス(6-第3ブチル-*m*-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-5-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクタチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第3ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-第3ブチル-*m*-クレゾール)などのフェノール類及び4,4'-ブチリデンビス(2-第3ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(例えば重合度2,3,4,5,6,7,8,9,10など)などの多価フェノールの炭酸オリゴエ

ステル類があげられる。

本発明の組成物にさらに硫黄系の抗酸化剤を加えてその酸化安定性の改善をはかることもできる。これらの硫黄系抗酸化剤としてはたとえばジラウリル、ジミリスチル、ジステアシルなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル、オクチル、ラウリル、ステアシルなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール（例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアレート）のエステル（例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート）があげられる。

本発明の組成物に、さらにホスファイト系の化合物を添加することによつて、耐光性及び耐熱性を改善することができる。このホスファイト系の化合物としては、例えばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホ

スファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（ブトキシエチル）ホスファイト、トリス（ノニルフエニル）ホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（トリデシル）-1,1,3-トリス（2-メチル-5-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル）ブタンジホスファイト、テトラ（C<sub>12-15</sub>混合アルキル）-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ（トリデシル）-4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-第3ブチルフェノール）ジホスファイト、トリス（3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル）ホスファイト、トリス（モノ・ジ混合ノニルフエニル）ホスファイト、水酸化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス（オクチルフェニル）・ビス〔4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-第3ブチルフェノール）〕・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス

〔4,4'-イソプロピリデンビス（2-第3ブチルフェノール）〕ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ（ノニルフエニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル）ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス（2-第3ブチルフェノール）・ジ（ノニルフエニル）ホスファイトなどがあげられる。

本発明の組成物に光安定剤を添加することによつてその耐光性を改善することができる。これらの光安定剤としては、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-エーオクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、2-（2'-ヒドロキシ-5'-ヒ-ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5',5'-ジ-ヒ-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-

ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5',5'-ジ-ヒ-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-ヒ-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-ヒ-ブチルフェニル-3,5-ジ-ヒ-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2,2'-チオビス（4-ヒ-オクチルフェノール）N1塩、〔2,2'-チオビス（4-ヒ-オクチルフェノール）〕-N-ブチルアミンN1、〔3,5-ジ-ヒ-ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕ホスホン酸モノエチルエステルN1塩等のニッケル化合物類、α-シアノ-β-メチル-β-（p-メトキシフェニル）アクリル酸メチル等の置換アクリロニトリル類及びビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン）セバケート等のピペリジン類があげられる。

その他必要に応じて、本発明組成物は、重金屬不活性化剤、有機錫化合物、可塑剤、エボキシ化合物、顔料、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、

表 - 2

点	試 料	かすみ度 (%)	衝撃強度 ( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ )
比較例 1-1	なし	83	7.5
1-2	p-tert-ブチル安息香酸 $\Delta\text{L}$ 塩	69	10.1
1-3	p-tert-ブチルフェニル安息香酸 $\Delta\text{L}$ 塩	58	13.2
実施例 1-1	点 1 (表-1)	42	16.5
1-2	点 2 ( " )	43	16.8
1-3	点 3 ( " )	45	16.0
1-4	点 4 ( " )	43	16.7
1-5	点 5 ( " )	45	16.2
1-6	点 6 ( " )	47	16.1
1-7	点 10 ( " )	43	16.8
1-8	点 11 ( " )	46	16.0
1-9	点 12 ( " )	44	16.5
1-10	点 14 ( " )	42	17.1
1-11	点 15 ( " )	45	17.1
1-12	点 17 ( " )	45	16.3
1-13	点 18 ( " )	48	14.7
1-14	点 19 ( " )	48	14.9
1-15	点 20 ( " )	50	14.4
1-16	点 21 ( " )	49	14.6

融剤、滑剤、加工助剤等を包含させることができる。

以下に本発明の実施例を示す。

## 実施例 1

未安定化ポリプロピレン樹脂 (Profax 6501) 100 重量部

テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン 0.1

ジラウリルチオジプロピオネート 0.2

試 料 (表-2) 0.2

上記配合物を  $180^\circ\text{C}$  で5分間ロール混練し、さらに  $180^\circ\text{C}$ 、 $250\text{ kg}/\text{cm}^2$  の条件で5分間圧縮成型し、その後  $60^\circ\text{C}$  まで急冷することにより厚さ  $1.0\text{ mm}$  の試片を作成した。

この試片について ASTM D-1003-61 に基づいて、かすみ度 (Haze Value) を求め、また  $20^\circ\text{C}$  における Isod 衝撃強度を求めた。その結果を表-2に示す。

## 実施例 2

未安定化ポリプロピレン (Profax 6501) 100 重量部

ステアリル- $\beta$ -(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート 0.1

ジステアリルチオジプロピオネート 0.2

試 料 (表-3) 0.25

上記配合物を押出機にて5分間混ぜた後、押出機 (温度  $220\sim 250^\circ\text{C}$ 、回転数  $20\text{ rpm}$ ) を用いてペレットを作成し、さらにこのペレットを Injection 成型機にて温度  $220\sim 250^\circ\text{C}$ 、射出圧  $475\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、型締圧  $570\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、冷却時間  $10\sim 50\text{ sec}$  の条件にて  $100\times 40\times 1\text{ mm}$  シートを作成した。

このシートを用いて実施例1と同様にしかすみ度及び衝撃強度を測定した。その結果を表-3に示す。

表 - 3

点	試 料	かすみ度 (%)	衝撃強度 ( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ )
比較例 2-1	なし	79	7.8
2-2	2,4-ジ-tert-ブチルフェニル 安息香酸 $\text{Oa}$ 塩	58	11.2
2-1	点 1 (表-1)	40	15.8
2-2	点 7 ( " )	45	15.5
2-3	点 8 ( " )	46	15.5
2-4	点 9 ( " )	46	15.9
2-5	点 13 ( " )	48	14.8
2-6	点 14 ( " )	41	16.0
2-7	点 16 ( " )	44	15.7
2-8	点 20 ( " )	48	14.2
2-9	点 22 ( " )	48	14.5
2-10	点 23 ( " )	48	14.5
2-11	点 24 ( " )	43	15.2



## 実施例 3

市販ポリエチレン(ミラソンNo.25H 一般包装フィルム用)	100	重量部
4,4'-チオビス(5-メチル-6-第3ブチルフェノール)	0.1	
試料 (表-4)	0.2	

上記配合物を160℃で5分間ロール温練りし、さらに160℃、200 kg/cm<sup>2</sup>の条件で5分間圧縮成型し、その後60℃まで急冷して1.0 mmの試片を作成した。

この試片についてASTMD-1005-61に基づいてかすみ度を求めた。その結果を表-4に示す。

表 - 4

点	試料	かすみ度(%)
比較例 3-1	なし	75
3-2	2,4-ジ-tert-ブチルフェニル燐酸Mg塩	56
実施例 3-1	点 1 (表-1)	41
3-2	点 4 (表-1)	43
3-3	点 8 (表-1)	45
3-4	点 14 (表-1)	42
3-5	点 17 (表-1)	43
3-6	点 20 (表-1)	49

## 実施例 5

結晶化度55%、1,2結合量9.6%のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン(JBR RB T814) 100重量部に対し、試料化合物0.2重量部を加え、実施例1と同様に厚さ1 mmのシートを作成し、かすみ度を測定した。

その結果を次の表-6に示す。

表 - 6

点	試料	かすみ度(%)
比較例 5-1	なし	54.8
5-2	p-tert-ブチル安息香酸AL	44.2
実施例 5-1	点 1 (表-1)	14.9
5-2	点 5 (表-1)	12.4
5-3	点 8 (表-1)	18.4
5-4	点 15 (表-1)	14.5
5-5	点 16 (表-1)	17.5
5-6	点 18 (表-1)	19.8
5-7	点 20 (表-1)	22.5

## 実施例 4

ポリブテン-1(フィルムグレートMI 2.0)	100	重量部
テトラキス[メチレン-5-(5,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン	0.1	
ジステアリルチオジプロピオネート	0.2	
試料 (表-5)	0.25	

上記配合物を150℃で5分間ロール温練りした後、160℃、200 kg/cm<sup>2</sup>の条件で5分間圧縮成型し、その後60℃まで急冷することにより厚さ1.0 mmの試片を作成した。

この試片についてASTMD-1005-61に基づきかすみ度(%)を求めた。その結果を表-5に示す。

表 - 5

点	試料	かすみ度(%)
比較例 4-1	なし	86
4-2	p-tert-ブチルフェニル燐酸Oa	49
実施例 4-1	点 1 (表-1)	57
4-2	点 7 (表-1)	60
4-3	点 14 (表-1)	56
4-4	点 16 (表-1)	60
4-5	点 25 (表-1)	63

## 実施例 6

市販LLDPE(ULT ZEX 2020L フィルム用)	100	重量部
試料 (表-7)	0.2	

上記配合物を140℃で5分間ロール温練りした後、150℃、200 kg/cm<sup>2</sup>の条件で5分間圧縮成型し、その後60℃まで急冷することにより厚さ1.0 mmの試片を作成した。

この試片についてASTMD-1005-61に基づきかすみ度(%)を求めた。その結果を表-7に示す。

表 - 7

点	試料	かすみ度(%)
比較例 6-1	なし	82
6-2	p-tert-ブチルフェニル燐酸MB	41
実施例 6-1	点 1 (表-1)	50
6-2	点 2 (表-1)	51
6-3	点 8 (表-1)	53
6-4	点 10 (表-1)	55
6-5	点 16 (表-1)	52